

FINELY POROUS FILM**Publication number:** JP2001354791**Publication date:** 2001-12-25**Inventor:** INOUE KENICHI**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD**Classification:**

- international: C08J9/00; C08K3/00; C08L23/00; C08L23/10;
C08J9/00; C08K3/00; C08L23/00; (IPC1-7): C08J9/00;
C08K3/00; C08L23/00; C08L23/10

- European:**Application number:** JP20000175212 20000612**Priority number(s):** JP20000175212 20000612**Report a data error here****Abstract of JP2001354791**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a finely porous film which keeps mechanical strength such as tearing strength in the stretching direction is uniformly stretched and does not cause any blocking.

SOLUTION: The finely porous film can be obtained by monoaxially or biaxially stretching a film composed of 100 pts.wt. polypropylene based resin comprising 30-60 wt.% polyolefin resin and 70-40 wt.% inorganic filler and 0.1-30 pts.wt. polypropylene based resin having a weight average molecular weight of 80,000-500,000 and, simultaneously, based on the entire amount of the polypropylene based resin, 45-80 wt.% resin elution measured by cross fractionation at ≤ 10 deg.C, 5-35 wt.% that at higher than 10 deg.C to 70 deg.C, 1-30 wt.% that at higher than 70 deg.C to 95 deg.C, and 3-35 wt.% that at higher than 95 deg.C to 125 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-354791

(P2001-354791A)

(43)公開日 平成13年12月25日(2001.12.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード*(参考)
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A 4 F 0 7 4
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
23/10		23/10	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-175212(P2000-175212)

(22)出願日 平成12年6月12日(2000.6.12)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 井上 憲一

愛知県知多郡東浦町緒川市右原2-2 積

水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA16 AA24 AC26 AC32 AG01

CA02 CA03 DA33 DA38

4J002 BB03W BB05W BB06W BB12W

BB12X BB14W BB14X DE236

DJ046 FD01G GG02 GK00

(54)【発明の名称】 微多孔フィルム

(57)【要約】

【課題】 本発明は、延伸方向の引裂強度等の機械的強度の低下が少ないとともに延伸ムラが発生せず、しかも、ブロッキングの生じない微多孔フィルムを提供する。

【解決手段】 本発明の微多孔フィルムは、ポリオレフィン系樹脂30～60重量%及び無機充填剤70～40重量%からなるポリオレフィン系樹脂組成物100重量部と、重量平均分子量が8万～50万であるとともにクロス分別法により測定した樹脂溶出量が10℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の45～80重量%であり、10℃を越え且つ70℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の5～35重量%であり、70℃を越え且つ95℃以下の温度で1～30重量%であり、95℃を越え且つ125℃以下の温度で3～35重量%であるポリプロピレン系樹脂0.1～30重量部とからなるフィルムを一軸延伸又は二軸延伸してなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂30～60重量%及び無機充填剤70～40重量%からなるポリオレフィン系樹脂組成物100重量部と、重量平均分子量が8万～50万であるとともにクロス分別法により測定した樹脂溶出量が10℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の45～80重量%であり、10℃を越え且つ70℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の5～35重量%であり、70℃を越え且つ95℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の1～30重量%であり、95℃を越え且つ125℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の3～35重量%であるポリプロピレン系樹脂0.1～30重量部とからなるフィルムを一軸延伸又は二軸延伸してなることを特徴とする微多孔フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防水衣料、防水カバー、衛生用材料又は包装用材料等に好適な湿気を通すが水を通さない微多孔フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来からポリオレフィン系樹脂に無機充填剤を高充填した樹脂組成物からなるフィルムを一軸又は二軸延伸してなる微多孔フィルムが提供されている。このような微多孔フィルムとして、特開昭61-144331号公報や特開平2-199135号公報には、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂100重量部に対して無機充填剤50～400重量部、更に、この無機充填剤をポリオレフィン系樹脂中に分散させるための分散剤を添加してなる樹脂組成物をフィルム状に成形し、このフィルムを一軸延伸又は二軸延伸してなる微多孔フィルムが提案されている。

【0003】しかしながら、上記微多孔フィルムは、一軸延伸した場合、延伸方向に沿って引き裂け易くなり、機械的強度が極端に低下してしまうといった問題があり、又、二軸延伸した場合、得られるフィルムにムラが発生したり、フィルムの柔軟性が低下したりするといった問題点があった。

【0004】そこで、上記ポリオレフィン系樹脂にポリエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤又は液状ゴム等を添加することも試みられているが、得られる微多孔フィルムの多孔化が十分でなかったり或いは微多孔フィルム同士がブロッキングを起こしてしまうといった別の問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、延伸方向に沿った引裂強度等の機械的強度の低下が少ないとともに延伸ムラが発生せず、しかも、ブロッキングの生じない微多孔フィルムを提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の微多孔フィルム

は、ポリオレフィン系樹脂30～60重量%及び無機充填剤70～40重量%からなるポリオレフィン系樹脂組成物100重量部と、重量平均分子量が8万～50万であるとともにクロス分別法により測定した樹脂溶出量が10℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の45～80重量%であり、10℃を越え且つ70℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の5～35重量%であり、70℃を越え且つ95℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の1～30重量%であり、95℃を越え且つ125℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の3～35重量%であるポリプロピレン系樹脂0.1～30重量部とからなるフィルムを一軸延伸又は二軸延伸してなることを特徴とする。

【0007】上記ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリエチレン系樹脂、ホモポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体が挙げられ、ポリエチレン系樹脂が好ましく、重合活性点が均一であるメタロセン触媒を用いて重合された直鎖状低密度ポリエチレンがより好ましい。なお、上記ポリオレフィン系樹脂は単独で用いられても併用されてもよい。又、上記 α -オレフィンとしては、エチレン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘプテン等が挙げられる。

【0008】そして、上記ポリオレフィン系樹脂のポリオレフィン系樹脂組成物中における含有量は、多いと、微多孔フィルムに微孔を十分に形成させることができず、又、少ないと、得られる微多孔フィルムの機械的強度が低下したり、十分に延伸出来ずに微多孔フィルムに微孔を十分に形成させることができないので、30～60重量%に限定される。

【0009】又、上記ポリオレフィン系樹脂に添加される無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウムやタルク等が挙げられ、炭酸カルシウムが好ましい。そして、上記無機充填剤は、その表面をステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸等の脂肪酸によって被覆しておいてもよい。

【0010】上記無機充填剤のポリオレフィン系樹脂組成物中における含有量は、多いと、得られる微多孔フィルムの機械的強度が低下したり、十分に延伸出来ずに微多孔フィルムに微孔を十分に形成させることができず、又、少なくとも、微多孔フィルムに微孔を十分に形成させることができないので、40～70重量%に限定される。

【0011】上記ポリプロピレン系樹脂としては、重量平均分子量及びクロス分別法による樹脂溶出量が上記範囲内にあるものであれば、特に限定されず、例えば、下記の方法により製造されたものを挙げることができる。

【0012】即ち、チタン化合物及びアルミニウム化合

物の存在下で、まず、プロピレン単独、プロピレンとエチレン、或いは、プロピレンと α -オレフィンとを重合し、チタン含有ポリプロピレン系樹脂を生成させ、続いて、第二段階目以降の重合において、上記チタン化合物及びアルミニウム化合物の存在下で、第一段階目で生成したチタン含有ポリプロピレン系樹脂とプロピレンとエチレン、或いは、第一段階目で生成したチタン含有ポリプロピレン系樹脂とプロピレンと α -オレフィンとを共重合させて得られたプロピレン-エチレン共重合体やプロピレン- α -オレフィン共重合体が挙げられる。

【0013】そして、上記ポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量は、大きいと、フィルムへの成膜が困難となり、又、小さいと、得られる微多孔フィルムの機械的強度が低下するので、8万～50万に限定され、20万～40万が好ましい。

【0014】又、上記ポリプロピレン系樹脂をクロス分別法により測定した際における10℃以下の温度での樹脂溶出量は、多いと、得られる微多孔フィルムの機械的強度が低下し、又、少ないと、得られる微多孔フィルムの柔軟性が低下するので、全ポリプロピレン系樹脂の45～80重量%に限定される。

【0015】更に、上記ポリプロピレン系樹脂をクロス分別法により測定した際における10℃を越え且つ70℃以下の温度での樹脂溶出量は、多いと、得られる微多孔フィルムの機械的強度が低下したり或いは延伸加工性が低下して得られる微多孔フィルムの微孔の形成が不十分となり、又、少ないと、得られる微多孔フィルムの柔軟性が低下するので、全ポリプロピレン系樹脂の5～35重量%に限定される。

【0016】加えて、上記ポリプロピレン系樹脂をクロス分別法により測定した際における70℃を越え且つ95℃以下の温度での樹脂溶出量は、多いと、得られる微多孔フィルムの機械的強度が低下し、又、少ないと、延伸加工性が低下して得られる微多孔フィルムの微孔の形成が不十分となるので、全ポリプロピレン系樹脂の1～30重量%に限定される。

【0017】最後に、上記ポリプロピレン系樹脂をクロス分別法により測定した際における95℃を越え且つ125℃以下の温度での樹脂溶出量は、多いと、得られる微多孔フィルムの柔軟性が低下し、又、少ないと、得られる微多孔フィルムの機械的強度が低下するので、全ポリプロピレン系樹脂の3～35重量%に限定される。

【0018】なお、本発明においてクロス分別法は以下の要領で行なわれる。即ち、ポリプロピレン系樹脂をまず140℃或いはポリプロピレン系樹脂が完全に溶解する温度とされた α -ジクロロベンゼンに溶解し、このポリプロピレン系樹脂を溶解させた溶液を一定速度で冷却して予め用意した不活性担体表面に薄いポリマー層を結晶性の高い順及び分子量の大きい順に生成させる。次に、温度を連続的に又は段階的に昇温し、順次溶出した

成分の濃度を検出して組成分布（結晶性分布）を測定することにより行なわれる。これを温度上昇溶離分別（TREF=Temperature Rising Elution Fractionation）という。

【0019】この温度上昇溶離分別と共に、上記順次溶出した成分について、高温型GPCにより重量平均分子量を測定する。本発明では、温度上昇溶離分別部分と高温GPC（SEC=Size Exclusion Chromatograph）部分とをシステムとして備えている三菱油化社から商品名「CFC-T150A型」で販売されているクロス分別クロマトグラフ装置を使用した。

【0020】又、本発明のポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量は、上記クロス分別法により測定される値である。

【0021】そして、上記フィルム中におけるポリプロピレン系樹脂の含有量は、多いと、得られる微多孔フィルムが柔軟になりすぎ、二次加工がし難くなり、又、少ないと、得られる微多孔フィルムの引裂強度等の機械的強度が低下するので、ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して0.1～30重量部に限定される。

【0022】なお、上記フィルムには、得られる微多孔フィルムの物性を損なわない範囲内において、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、スリッパ剤等を添加してもよい。

【0023】次に、上記微多孔フィルムの製造方法について説明する。上記微多孔フィルムの製造方法としては、特に限定されず、例えば、従来から汎用されている押出しTダイ法やインフレーションフィルム成形法等によって無延伸フィルムを成形し、このフィルムを従来から汎用されている延伸方法を用いて一軸延伸又は二軸延伸し、フィルムにその両面間に亘って貫通する微細な貫通孔を多数貫設させる微多孔フィルムの製造方法が挙げられる。

【0024】

【実施例】（実施例1）直鎖状低密度ポリエチレン（密度=0.920g/cm³、メルトインデックス=2.0g/10分）45重量%及び表面がステアリン酸で被覆された炭酸カルシウム55重量%からなるポリエチレン系樹脂組成物100重量部と、重量平均分子量が44万であるとともにクロス分別法により測定した樹脂溶出量が10℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の48重量%であり、10℃を越え且つ70℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の19重量%であり、70℃を越え且つ95℃以下の温度で5重量%であり、95℃を越え且つ125℃以下の温度で28重量%であるポリプロピレン系樹脂（モンテルエスディケイサンライズ社製 商品名「キャタロイ」、密度=0.890g/cm³、メルトインデックス=0.8g/10分）10重量部とを押し出し機に供給し、熔融混練してTダイからフィル

ム状に押出した後、このフィルムを2.0倍に押出方向（以下、「MD」と記す）に一軸延伸して厚さ25 μ mの微多孔フィルムを得た。

【0025】（実施例2）直鎖状低密度ポリエチレン（密度=0.919g/cm³、メルトインデックス=2.1g/10分）35重量%、直鎖状低密度ポリエチレン（密度=0.931g/cm³、メルトインデックス=2.8g/10分）3重量%、低密度ポリエチレン（密度=0.921g/cm³、メルトインデックス=1.0g/10分）7重量%及び表面がステアリン酸で被覆された炭酸カルシウム55重量%からなるポリエチレン系樹脂組成物100重量部と、重量平均分子量が34万であるとともにクロス分別法により測定した樹脂溶出量が10℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の48重量%であり、10℃を越え且つ70℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の19重量%であり、70℃を越え且つ95℃以下の温度で5重量%であり、95℃を越え且つ125℃以下の温度で28重量%であるポリプロピレン系樹脂（モンテルエスディケイサンライズ社製 商品名「キャタロイ」、密度=0.890g/cm³、メルトインデックス=0.8g/10分）10重量部とを押し出機に供給して熔融混練してTダイからフィルム状に押出した後、このフィルムをMD方向に2.0倍一軸延伸して厚さ25 μ mの微多孔フィルムを得た。

【0026】（比較例1）ポリプロピレン系樹脂を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして微多孔フィルムを得た。

【0027】（比較例2）直鎖状低密度ポリエチレン（密度=0.920g/cm³、メルトインデックス=2.0g/10分）35重量%及び表面がステアリン酸で被覆された炭酸カルシウム65重量%からなるポリエチレン系樹脂組成物100重量部と、重量平均分子量が44万であるとともにクロス分別法により測定した樹脂溶出量が10℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の48重量%であり、10℃を越え且つ70℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の19重量%であり、70℃を越え且つ95℃以下の温度で5重量%であり、95℃を越え且つ125℃以下の温度で28重量%であるポリプロピレン系樹脂（モンテルエスディケイサンライズ社製 商品名「キャタロイ」、密度=0.890g/cm³、メルトインデックス=0.8g/10分）35重量部とを押し出機に供給して熔融混練してTダイからフィルム状に押出した後、このフィルムをMD方向に2.0倍一軸延伸して厚さ25 μ mの微多孔フィルムを得た。

【0028】（比較例3）直鎖状低密度ポリエチレン（密度=0.920g/cm³、メルトインデックス=2.0g/10分）10重量%及び表面がステアリン酸で被覆された炭酸カルシウム90重量%からなるポリエチレン系樹脂組成物100重量部と、重量平均分子量が4

4万であるとともにクロス分別法により測定した樹脂溶出量が10℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の48重量%であり、10℃を越え且つ70℃以下の温度で全ポリプロピレン系樹脂量の19重量%であり、70℃を越え且つ95℃以下の温度で5重量%であり、95℃を越え且つ125℃以下の温度で28重量%であるポリプロピレン系樹脂（モンテルエスディケイサンライズ社製 商品名「キャタロイ」、密度=0.890g/cm³、メルトインデックス=0.8g/10分）15重量部とを押し出機に供給して熔融混練してTダイからフィルム状に押出した後、このフィルムをMD方向に2.0倍一軸延伸して厚さ25 μ mの延伸フィルムを得たが、該延伸フィルムには目視でも観察できる孔が形成されており、微多孔フィルムは得られなかった。

【0029】上記の如くして得られた微多孔フィルム又は延伸フィルムの通気性及び引裂強度を下記に示した方法で測定し、その結果を表1に示した。

【0030】（通気性）微多孔フィルムの透気度をJIS P8117に準拠した。なお、比較例3については、微多孔フィルムが得られなかったため測定できなかった。

【0031】（引裂強度）微多孔フィルム又は延伸フィルムの引裂強度をJIS K7128のトラウザー引裂法に準拠して測定した。なお、表1中「TD」とは押出方向に対して直角方向をいう。

【0032】（外観）微多孔フィルム又は延伸フィルムの表面を目視観察し下記基準により判断した。

○・・・良好

△・・・少しムラ有り

×・・・ムラが多い

【0033】（柔軟性）微多孔フィルム又は延伸フィルムの表面を指で押さえて下記基準により判断した。

○・・・良好

△・・・やや固い

×・・・固い又は柔らかすぎる

【0034】（生産性）各実施例及び比較例と同様の製造方法により得られる微多孔フィルム（延伸フィルム）の厚さを50 μ m、40 μ m、30 μ m、25 μ mと変化させ、微多孔フィルム（延伸フィルム）を得た。得られた微多孔フィルム（延伸フィルム）を目視観察し、以下のように評価した。

○・・・いずれの厚さのものも良好

△・・・厚さを30 μ m以下にすると目視でも観察できるような大きな孔が生ずることがある。

×・・・厚さが30 μ mを越えるものについても目視でも観察できるような大きな孔等が多数発生する。

【0035】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
通気性 (sec/100cc)		1500	1400	1300	1800	測定不可能
引裂強度 (N/mm)	MD	8.33	8.82	3.43	7.84	0.98
	TD	34.3	37.24	39.2	34.3	19.6
外 観		○	○	△	△	×
柔 軟 性		○	○	△	×	×
生 産 性		○	○	△	△	×

【0036】

【発明の効果】本発明の微多孔フィルムは、上記の如き構成を有するので、延伸方向の引裂強度等の機械的強度

の低下が少ないとともに延伸ムラが発生せず均一な品質を有し、しかも、フィルム同士がブロッキングを生じるといった不測の事態も発生しない。